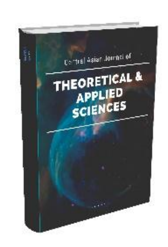


CENTRAL ASIAN JOURNAL OF THEORETICAL AND APPLIED SCIENCES

Volume: 03 Issue: 06 | Jun 2022 ISSN: 2660-5317

Реакции Тимола, Ментола И 3-Гидроксиметил-Хамазулена В Суперосновной Среде

Mahammadzhon I. Soliev
Senior teacher, PhD, Namangan Engineering and Technological Institute, Uzbekistan, Namangan city
muhammadbey@mail.ru

Ibrakhimjan Abidov
Associate Professor of the Namangan Engineering and Technological Institute, Uzbekistan, Namangan city

Received 4th Apr 2022, Accepted 5th May 2022, Online 7th Jun 2022

Аннотация: *В данной работе рассмотрена кинетика синтеза виниловых эфиров на основе тимола, ментола, 3-гидроксиметилхамазулена и ацетилена. В частности, изучалось влияние реакции на тип субстрата, природу катализатора и продолжительность реакции.*

Ключевые слова: *ацетилен, виниловые эфиры, реакция винилирования, тимол, ментол.*

INTRODUCTION. Известно, что щелочи в основном используются в качестве катализаторов при синтезе производных фенола и арилвиниловых эфиров из ацетилена. Эти реакции проводили при высоком давлении (30–50 атм) и высоких температурах (150–200 ^{o}C) [1, 2]. В последнее время было проведено много исследований по «смягчению» условий реакции, синтезированы различные арилвиниловые эфиры при более низких давлениях [3, 4, 5, 6].

В данном исследовании проведена реакция винилирования из терпеноидов ментола, тимола и 3-гидроксиметил-гамазулена ацетиленом в гомогенно-каталитической высокоосновной системе (MeOH-DMCO). При этом виниловый эфир соответствующего терпеноида образуется по следующей схеме:

$$R{-}OH + HC{\equiv}CH \xrightarrow[DMSO]{MeOH} R{-}O{-}CH{=}CH_2$$

где R – ментиль-, тимиль- и 3-метилиден-хамазуленовый радикалы.

В качестве катализатора использовали гидроксид калия, а в качестве растворителя диметилсульфоксид. Причиной выбора этой системы является то, что для винилирования терпеноидов требуется щелочная среда. В растворах ДМСО, ДМФА и других полярных растворителях щелочи образуют сверхосновную систему, при этом щелочность увеличивается в несколько раз (до 7 раз).

Результаты и их обсуждение. В данном исследовании изучено влияние различных факторов на винилирование тимола, ментола и 3-гидроксиметил-гамазуленов в присутствии ацетилена в среде

КОН-ДМСО и определены оптимальные условия процесса. В ходе исследования эксперименты проводились при давлении 14–16 атм.

В частности, исследовано влияние температуры и времени на реакцию винилирования тимола с ацетиленом в присутствии 50 мол.% КОН по отношению к массе тимола. Полученные результаты представлены в Табл. 1.

Результаты показали, что температура значительно влияла на выход тимолвинилового эфира. Его выход увеличивается с 47,3 до 79,5% при повышении температуры. Дальнейшее повышение температуры отрицательно скажется на выходе продукта. Например, при 140 ^{o}C его выход составляет 51,5%. Это объясняется уменьшением растворимости ацетилена в растворителе при очень высоких температурах, что приводит к уменьшению его концентрации, уменьшению скорости реакции и выхода образующегося продукта. Кроме того, при высоких температурах наблюдается образование диметилсульфоксидом смолистых веществ с виниловыми эфирами и другими промежуточными соединениями реакции.

Таблица 1.Влияние температуры и продолжительности реакции на реакцию тимола с ацетиленом (катализатор КОН - 50 мол.%)

Температура, ^{0}C	Продолжительность реакции, час	Выход винилового эфира, %
100	3	47,3
100	6	48,1
110	3	50,5
110	6	52,8
120	3	64,1
120	6	67,0
120	8	67,3
130	3	79,5
130	6	76,8
130	8	51,5
140	3	58,4
140	6	51,7

Для изучения влияния природы вещества на процесс винилирования изучали реакцию ацетилена с ментолом в присутствии системы КОН-ДМСО. Влияние температуры на выход ментола исследовали в интервале 80-140 ^{o}C при продолжительности реакции 3 часа. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние температуры на выход винилового эфира ментола

(содержание катализатора КОН - 50 мол.%, продолжительность реакции - 3 часа)

Температура, ^{o}C	Выход винилового эфира, %
80	0
90	<1
100	46,4
110	49,0
120	61,0
130	**79,0**
140	77,6

Результаты показали, что даже в этом случае при повышении температуры аналогично тимоловой реакции выход продукта проходит через максимум 130 ^{o}C и составляет 79,0%.

Затем изучали влияние содержания катализатора (КОН) на выход продукта при 130 °C (как оптимальная температура) в диапазоне 15–100 мол. % (относительно массы ментола) (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что значительное увеличение количества катализатора влияет на выход винилового эфира ментола, и оптимальное его количество составляет 50 мол.% по отношению к массе ментола. Выход ментола составляет 79,0%.

Таблица 3. Влияние количества катализатора КОН на выход ментола

(температура 130 ^{o}C, растворитель - ДМСО, продолжительность реакции - 3 часа)

Количество катализатора КОН, мол.% (от массы ментола)	Выход винилового эфира, %
15	50,5
25	72,4
50	79,0
75	78,1
100	76,2

Дальнейшее увеличение количества катализатора увеличивает выход при более низких значениях. Это явление означает, что до определенных соотношений катализатора и субстрата (по массе) активные центры каталитической системы полностью активны, а при дальнейшем увеличении этого соотношения активные центры в каталитической системе остаются свободными.

Таким образом, исследование реакции ментола с ацетиленом показало, что оптимальными ее условиями являются: температура - 1300С, количество катализатора КОН - 50 мол.% (относительно массы ментола), продолжительность реакции - 3 часа. Максимальный выход винилового эфира ментола составляет 79,0%.

В ходе исследования изучалось влияние катализаторов NaOH и KOH на выход виниловых эфиров в растворе ДМСО. Например, выход винилового эфира ментола составляет максимум 75,7% в NaOH и 79,0% в KOH (Табл.4).

Таблица 4.Зависимость выхода виниловых эфиров от количества и природы катализатора
(температура 130 ^{o}C, растворитель - ДМСО, продолжительность реакции - 3 часа)

Растворитель	Катализатор	Содержание катализатора, % (от массы терпеноида)	Выход виниловых эфиров, %		
			ментол	тимол	3-гидрокси-метил-хамазулен
ДМСО	NaOH	25	60,1	59,0	56,7
		50	75,7	74,4	71,9
		100	72,5	71,0	68,3
	КОН	15	50,5	49,3	45,0
		25	72,4	71,0	67,7
		50	**79,0**	**79,5**	**75,8**
		75	78,1	77,6	74,3
		100	76,2	76,6	73,0

Аналогичная корреляция наблюдалась в отношении выхода тимолвинилового эфира и 3-винилоксиметилхамазулена, при этом максимальный выход составил 74,4 и 71,9 % в присутствии катализатора гидроксида натрия и 79,5 и 75,8 % в присутствии гидроксида калия. соответственно. Из промежуточных значений, определяемых количеством катализатора, активность катализатора КОН оказалась наибольшей. Поэтому количество катализатора, участвующего в реакции, изучали в пределах 15-100 мол.% по отношению к массе терпеноида. Результаты показали, что при увеличении количества КОН до 50 мол.% выход винилового эфира ментола увеличивается до максимального значения, которое составляет 79,0%. При винилировании тимола выход его винилового эфира также проходит через максимум, который составляет 79,5% в количестве 50 мол.% КОН, и 75,8% при синтезе 3-винилоксиметил-хамазулена. В обоих случаях дальнейшее увеличение количества катализатора приводит к снижению выхода соответствующих виниловых эфиров.

Вывод. В данной работе изучены реакции винилирования ментола, тимола и 3-гидроксиметил-хамазуленов в присутствии ацетилена в сверхосновной среде, оптимальные условия проведения процесса, зависимость выхода продукта от различных факторов.

В частности, было показано, что оптимальные условия винилирования перечисленных веществ на основе ацетилена: температура - 130 ^{o}C, количество катализатора КОН - 50 моль% (относительно молекулярной массы терпеноидов), время реакции - 3 часы. Также было изучено влияние гидроксида натрия и гидроксида калия на выход реакции в качестве катализатора, и было обнаружено, что выход продукта был высоким при использовании катализатора гидроксида калия.

В опытах установлено, что максимальный выход виниловых эфиров в ментоле, тимоле и 3-гидроксиметил-хамазулене составляет 79,0, 79,5 и 75,8% соответственно.

Использованная литература

1. Б.А. Трофимов, Е.Ю. Шмидт. Реакции ацетиленов в суперосновных средах-итоги последних лет // Russ. Chem. Rev. -2014, -т. 83 № 7. С. 600-619.
2. Зиядуллев О.Э., Нурмонов С.Э., Сирлибоев Т.С. Ароматик ацетилен спиртлари асосида янги винил ҳосилалар синтези жараёнига таъсир этувчи омиллар // Кимёвий технология. -2008, № 4; 18-22 б.
3. C.S. Jones, M.J. O' Connor, M.M. Haley. In acetylene chemistry // Wiley-VCH, Weinheim, 2005. p. 303-318.
4. Y. Chen, F. Lie, Z. Li. White biotechnology for sustainable chemistry // Adv. Synth. Catal., -2009, -vol. 351, p. 2107-2125.
5. Трофимов Б. А., Опарина Л. А., Колыванов Н. А., Высоцкая О. В., Гусарова Н. К. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах: XVII. Винилирование фенолов и нафтолов ацетиленом // Журн. органич. химии. 2015. Т. 51, №2. С. 200-206.
6. Иванов А. В., Барнакова В. С., Михалева А. И., Трофимов Б. А. Однореакторный синтез 4,5-дигидробензо[g]индола и его 1-винильного производного из 1-тетралона, гидроксиламина и дихлорэтана в системе КОН–ДМСО // Изв. Ак. Наук. Серия Химическая. 2013. Т. 11, С. 2557-2558.
7. М.И.Солиев, А.К.Охундадаев. Теоретическое расчёты электронных строении молекулы ментола и тимола // Журнал «Вопросы науки и образование». №8 (20), 2018 год. Россия. Сайт журнала: *https://scientificpublication.ru*.

8. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Tomash Maniecki, Ziyadullayev O.E., Abdullayev J.U. Homogeneous vinylation of 2-hydroxy-2 phenylethanical acid. //International journal of researc - Granthaalayah, India 6(11), -2018. p. 350-354.
9. Parmanov A.B., Nurmonov S.E., Abdugafurov I.A., Ziyadullaev O.E., Mirkhamitova D.X. Synthesis of vinyl ester of lactic acid. // Eurasian Union of Scientists. Russia. № 7 (64) / 2019 P. 51-56.
10. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Т.Маниески, Атамуродова С.И. Глутар кислотани гомоген усулда виниллаш реакцияси. // Композиционный материаллар журнали. Тошкент, -2018. -№4, 20-22 б.
11. Солиев М.И., Абдилалимов О., Нурмонов С.Э. Технология производства виниловых эфиров ментола и тимола // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – Мосвка, 2021. – № 9 (90). – С. 34-36 (02.00.00. № 1).
12. Солиев М.И., Абдилалимов О., Нурмонов С.Э. Реакция получения 3-винилоксиметил-хамазулена // Universum: химия и биология: научный журнал. – Москва, 2021. – № 1 (79). Часть 2. – С. 8-11 (02.00.00. № 2).